

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005693

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-098145
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 8 1 4 5

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 9 8 1 4 5

出 願 人
Applicant(s): 日 揮 ユ ニ バ ー サ ル 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 040635
【提出日】 平成16年 3月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01J
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮7-14-1 日揮ユニバーサル株式会社
 平塚事業所研究所内
 【氏名】 中野 美樹
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮7-14-1 日揮ユニバーサル株式会社
 平塚事業所研究所内
 【氏名】 櫻井 孝信
【特許出願人】
 【識別番号】 000226219
 【氏名又は名称】 日揮ユニバーサル株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100089705
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区
 ユアサハラ法律特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 社本 一夫
 【電話番号】 03-3270-6641
 【ファクシミリ番号】 03-3246-0233
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076691
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 増井 忠武
【選任した代理人】
 【識別番号】 100075270
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小林 泰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100080137
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 千葉 昭男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096013
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 富田 博行
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094008
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 沖本 一暁
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 051806
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

貴金属を担持したアルミナ粒子、及び、ゼオライト粒子を含む、
有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒組成物。

【請求項 2】

ケイ素化合物が有機ケイ素化合物である請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 3】

ケイ素化合物が有機シリコンである請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 4】

貴金属を担持したアルミナ粒子とゼオライト粒子との重量比が 30 : 70 ~ 99 : 1 の
範囲にある、請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の触媒組成物。

【請求項 5】

バインダーをさらに含む請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の触媒組成物。

【請求項 6】

貴金属が Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、これらの合金、又はこれらの混合物である請
求項 1 ~ 5 の何れかに記載の触媒組成物。

【請求項 7】

ゼオライトの酸量が 0.4 ~ 1.5 mmol NH₃/g の範囲にある請求項 1 ~ 6 の何
れかに記載の触媒組成物。

【請求項 8】

ゼオライト中に含有されるアルカリ金属を酸化物に換算した量及びアルカリ土類金属を
酸化物に換算した量の和がゼオライトの総量について 5 wt % 以下である、請求項 1 ~ 7
の何れかに記載の触媒組成物。

【請求項 9】

触媒支持体；及び、
該触媒支持体上に形成された、請求項 1 ~ 8 の何れかに記載の触媒組成物を含む触媒層
を含む触媒。

【請求項 10】

触媒層の平均厚みが 10 ~ 500 μm の範囲にある、請求項 9 に記載の触媒。

【請求項 11】

有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを請求項 9 又は 10 に記載の触媒と 200
~ 500℃の温度で接触し反応させる工程を含む排ガス浄化方法。

【請求項 12】

貴金属を担持したアルミナ粒子、及び、ゼオライト粒子を含むスラリーを作成し；
該スラリーを支持体に塗布し、乾燥する；
工程を含む、
有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒と排ガスの浄化方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒組成物、該触媒組成物を含む触媒、及び、該触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

印刷、塗装、コーティング、電子材料等の幅広い分野で、溶剤や洗浄剤としてベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の有機化合物が使用されており、その一部は排ガスとして放出される。これらの有機化合物には有毒な化合物も含まれ、悪臭や大気汚染の原因となるものもある。従って、これらの有機化合物を含む排ガスを浄化する必要がある。排ガス浄化用触媒としては、従来、有機化合物を酸化して除去する貴金属担持アルミナ触媒が用いられてきた。

【0003】

排ガス中には、ケイ素化合物がさらに含まれることがある。例えば、有機シリコン化合物は耐熱性や耐水性に優れているため各種の用途に使用されており、排ガス中に共存することが多い。有機化合物及びケイ素化合物を含む排ガスの処理に貴金属担持触媒を使用する場合、ケイ素が貴金属を被毒し、触媒活性の低下をもたらす（非特許文献1）。さらに、ケイ素化合物自体が有害であるため、その除去も求められている。

【0004】

排ガスがケイ素化合物を含む場合でも触媒活性を維持するため、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有したゼオライト、アルミナ、及び、活性炭等の吸着剤を触媒の充填された領域（以下、「後段」とする）よりもガス流通の上流側に設け（以下、吸着剤の充填された領域を「前段」とする）、シリコンが後段に到達する前に前段で除去するという方法も報告されている（特許文献1-3）。しかし、この方法では反応器に2種類の材料を充填する必要があるため、反応器の構造が複雑となる。さらに、前段は酸化能に乏しいためタール類等の高沸点物質が蓄積しやすく、蓄積した物質が発火して急激な発熱を起こすおそれもある。そこで、長期間活性を保つ単一の材料が求められている。

【0005】

さらに、ケイ素化合物を含む排ガスの処理のため、ゼオライトに貴金属を担持した触媒も報告されている（特許文献4）。しかし、ゼオライトよりも安価な担体を使用することが工業的に望ましい。

【0006】

この様に、ケイ素化合物を含有する排ガスを処理するための触媒であって、長期間活性が維持される触媒が求められている。さらに、大量の排ガスを迅速に処理するため、高い空間速度（SV）でも優れた性能を示す触媒が求められている。

【非特許文献1】 J. Catal., Vol.86, p.187 (1984).

【特許文献1】 特開昭59-147623号公報

【特許文献2】 特開平10-267249号公報

【特許文献3】 特開平9-85087号公報

【特許文献4】 特開2003-290626号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記の事情に鑑みなされたものであり、有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスの浄化において高い活性を長期間保持する触媒組成物、該触媒組成物を含む触媒、該触媒の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らはこれらの課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、貴金属を担持したアルミナ、及び、ゼオライトを含む触媒組成物を用いることにより、高い活性が長期間保持されることを見出し、本発明を完成させた。本発明によれば、ケイ素化合物を除去する前段を設ける必要がなく、高価なゼオライトの使用量を削減することができる。

【0009】

即ち、本発明は、以下のものを提供する。

- (1) 貴金属を担持したアルミナ粒子、及び、ゼオライト粒子を含む、有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒組成物。
- (2) ケイ素化合物が有機ケイ素化合物である(1)に記載の触媒組成物
- (3) ケイ素化合物が有機シリコンである(1)に記載の触媒組成物。
- (4) 貴金属を担持したアルミナ粒子とゼオライト粒子との重量比が30:70~99:1の範囲にある、(1)~(3)の何れかに記載の触媒組成物。
- (5) バインダーをさらに含む(1)~(4)の何れかに記載の触媒組成物。
- (6) 貴金属がPt、Pd、Rh、Ir、Ru、これらの合金、又はこれらの混合物である(1)~(5)の何れかに記載の触媒組成物。
- (7) ゼオライトの酸量が0.4~1.5 mmol NH₃/gの範囲にある(1)~(6)の何れかに記載の触媒組成物。
- (8) ゼオライト中に含有されるアルカリ金属を酸化物に換算した量及びアルカリ土類金属を酸化物に換算した量の和がゼオライトの総量について5wt%以下である、(1)~(7)の何れかに記載の触媒組成物。
- (9) 触媒支持体；及び、該触媒支持体上に形成された、(1)~(8)の何れかに記載の触媒組成物を含む触媒層；を含む触媒。
- (10) 触媒層の平均厚みが10~500 μmの範囲にある、(9)に記載の触媒。
- (11) 有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを(9)又は(10)に記載の触媒と200~500℃の温度で接触し反応させる工程を含む排ガス浄化方法。
- (12) 貴金属を担持したアルミナ粒子、及び、ゼオライト粒子を含むスラリーを作成し；該スラリーを支持体に塗布し、乾燥する；工程を含む、有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化するための触媒の製造方法。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の触媒組成物は、従来のものと比較して改善された耐シリコン性を有する。本明細書で耐シリコン性とは、ケイ素化合物を含む排ガスの処理に用いた場合に触媒性能の経時変化が小さいという性質を指す。具体的には、有機化合物及びケイ素化合物を含む排ガスを触媒に流通させた場合に、有機化合物の除去率の経時的な低下が抑制されていることを指す。有機化合物の除去率は、触媒による処理前後の排ガスに含まれる該有機化合物濃度を用いて、以下の式で表される。

【0011】

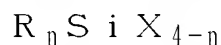
【数1】

$$\frac{(\text{未処理の排ガス中の有機化合物濃度}-\text{処理後の排ガス中の有機化合物濃度})}{\text{未処理の排ガス中の有機化合物濃度}} \times 100(\%)$$

【0012】

排ガスの浄化とは、排ガス中の有機化合物及び／又は含ケイ素化合物の少なくとも1種の濃度を低減することを指す。

ケイ素化合物とは、ケイ素を含有する化合物を指し、ケイ化水素、ハロゲン化ケイ素等の有機基を含まない化合物と、有機基を含む化合物とが含まれる。以下、有機基を含むケイ素化合物を有機ケイ素化合物と表記する。有機ケイ素化合物の例には、式：



(式中、Rは有機基であり、XはF、Cl、Br、I、OH、H、アミンから独立に選択

される)

で表される化合物や、有機シリコンが挙げられる。有機シリコンとは、有機基と結合したケイ素と酸素とが結合して形成された主鎖を有するオリゴマー及びポリマーをいう。有機シリコンには、ジメチルシリコン、メチルフェニルシリコン、環状シリコン、脂肪酸変性シリコン、ポリエーテル変性シリコンが含まれる。

【0013】

本発明の触媒組成物及び触媒に流通させる排ガス中のS i濃度の上限に特に制限はないが、1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、より好ましくは20ppm以下である。上記範囲を超えると、触媒活性が低下しやすい。S i濃度の下限に特に制限はないが、0.01ppm以上、好ましくは0.1ppm以上、より好ましくは1ppm以上の場合、本発明の効果が検出しやすい。

【0014】

本発明の触媒組成物は、貴金属を担持したアルミナ（以下、成分1と表記する）、及び、ゼオライト（以下、成分2と表記する）を含む。

アルミナとして、従来公知の任意のアルミナ、例えば β -アルミナ、 γ -アルミナ、 χ -アルミナ、 κ -アルミナ、 δ -アルミナ、 η -アルミナ、 θ -アルミナを使用できる。アルミナは多孔質であることが好ましく、 γ -アルミナであることが好ましい。アルミナは、市販のアルミナゾルを焼成して製造することができる。アルミナの不純物量、比表面積、平均粒径、及び形状は、原料の選択や製造条件の調整により制御できる（以下、特に断らない限り、粒径はレーザー法で測定された2次粒子の平均粒径を指し、形状は二次粒子の形状を指す）。排ガスとの接触効率の向上、及び触媒成分の分散向上のため、該アルミナ粒子の比表面積は $50\sim300\text{m}^2/\text{g}$ （BET法による）の範囲にあることが好ましい。さらに共存するゼオライト粒子との接触性向上、支持体上での均質かつ滑らかな触媒層の形成、触媒層のクラック発生防止という観点から、該アルミナの粒径は $1\sim100\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。原料として $100\mu\text{m}$ を超える大きい粒子は、ボールミルなどで粉砕して使用される。アルミナの形状は、任意である。

【0015】

アルミナに担持される貴金属は、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、これらの合金、又はこれらの混合物から選択される。触媒中の貴金属量に特に制限はなく、触媒支持体に形成される触媒層の厚さ等の触媒の形態、並びに、排ガス中の有機化合物の種類、反応温度、及びSV等の反応条件に依存して決定される。典型的には、支持体の種類、例えばハニカムのセル数にもよるが、触媒層 1m^2 あたりの貴金属量は $0.05\sim2.0\text{g}$ の範囲にある。上記範囲未満では排ガス中の有機化合物の除去が充分でなく、上記範囲を超えると経済的でない。成分1中の貴金属量は、 $0.5\sim10\text{wt}\%$ の範囲にあることが好ましい。

【0016】

貴金属の担持には、含浸法及びウォッシュコート法を含む従来公知の各種の方法を用いることができる。貴金属源は貴金属粒子であっても貴金属化合物であってもよく、貴金属の水溶性塩が好ましい。例えば、好ましい貴金属源として貴金属の硝酸塩、塩化物、アンミン錯体が挙げられる。具体的には、塩化白金酸、硝酸パラジウム、塩化ロジウム、ジニトロジアミノ白金硝酸酸性水溶液が挙げられる。これらの貴金属源は単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

【0017】

通常用いる担持手段として、上記の貴金属化合物の水溶液にアルミナ粒子を含浸し、さらに、乾燥、焼成、及び還元することにより、貴金属担持アルミナ（成分1）が得られる。還元方法には水素含有雰囲気中での加熱やヒドラジン等の還元剤による液相での反応が挙げられる。

【0018】

本発明の成分2として使用されるゼオライトは天然品であってもよく合成品であってもよい。触媒の耐シリコン性を改善するためには、酸性度の高いゼオライトが好ましい。酸性度の高いゼオライトとしては、HY型、X型、及びA型ゼオライトが挙げられる。

【0019】

本明細書において、ゼオライトの酸量は、アンモニア吸着法における160～550℃でのNH₃脱離量で表示され、ゼオライト1gあたりの脱離NH₃のミリモルで表す。本発明で使用されるゼオライトの酸量は、0.4mmo/g以上、好ましくは0.5mmo/g以上、より好ましくは0.6mmo/g以上である。酸量の上限に制限はないが、1.5mmo/g以下、好ましくは1.2mmo/g以下のゼオライトは容易に入手できる。ゼオライトとして複数の種類の混合物を使用する場合、酸量は各ゼオライトの酸量の重量平均により求められる。

【0020】

本発明で使用されるゼオライトのSiO₂/Al₂O₃（モル比）はゼオライトの構造に依存して選択されるが、耐シリコン性の改善のため、1以上、好ましくは2以上、さらに好ましくは5以上であり、50以下、好ましくは30以下である。HY型ゼオライトの場合、SiO₂/Al₂O₃（モル比）は5～50の範囲にある。代表的なA型及びX型ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃（モル比）は、それぞれ2及び2～3である。

【0021】

本発明で使用されるゼオライト中のアルカリ金属を酸化物に換算した量及びアルカリ土類金属を酸化物に換算した量の和は、ゼオライトの重量について5wt%以下、好ましくは2wt%以下である。これらの酸化物の含有量が多いゼオライトを成分1と併用した触媒は、対シリコン性に劣ることがあるため、含有量が小さいものが好ましい。

ここでアルカリ金属を酸化物に換算した量とは、アルカリ金属が全て酸化物として存在すると仮定した場合の量を指す。アルカリ土類金属を酸化物に換算した量も同様に定義される。アルカリ金属を酸化物に換算した量及びアルカリ土類金属を酸化物に換算した量の和の下限に特に制限はないが、換算量の和が0.01wt%以上のゼオライトは容易に入手できる。

【0022】

なお本発明の触媒に用いるゼオライトは、さらに貴金属が担持されていてもよい。この場合、アルミナへの貴金属の担持とゼオライトへの貴金属の担持を同時に行うことができる。例えば、アルミナ及びゼオライトの混合物に貴金属を担持することにより、貴金属担持アルミナ及び貴金属担持ゼオライトの混合物が得られる。さらに、触媒支持体にアルミナ及びゼオライトを含む層を形成した後、この層に貴金属を担持してもよい。

【0023】

本発明の触媒組成物は、貴金属担持アルミナ（成分1）及びゼオライト（成分2）の粒子を含む。そして、以下の式で表される成分2の割合：

$$\text{成分2の重量} / (\text{成分1の重量} + \text{成分2の重量}) \times 100 \quad (\%)$$

は、1wt%以上、好ましくは2wt%以上、さらに好ましくは5wt%以上、より好ましくは8wt%以上、さらにより好ましくは10wt%以上であり、70wt%以下、好ましくは50wt%以下である。成分2の割合が上記範囲より小さい場合には、耐シリコン性が十分に改善されないことがある。成分2の割合が上記範囲より大きい場合には、有機化合物の除去が充分でないことがあり、高価なゼオライト量が増えるため経済的でない。

【0024】

本発明の触媒組成物は、バインダーをさらに含んでもよい。バインダーを含む場合、後述の触媒製造方法において触媒層の形成に有利である。バインダーに特に制限はなく、従来公知のバインダーを使用できる。バインダーの例には、コロイダルシリカ、アルミナゾル、ケイ酸ゾル、ペーナイトが挙げられる。

【0025】

本発明は、前述の触媒組成物を含む触媒層を触媒支持体の表面に形成した触媒にも関する。使用する支持体の形状に特に制限はなく、ガス流通時に発生する差圧が小さく、ガスとの接触面積が大きい形状が好ましい。例えば、ハニカム、シート、メッシュ、繊維、パイプ、フィルターが含まれる。支持体の材質に特に制限はなく、コージェライト、アルミ

ナ、シリカアルミナ、炭素繊維、金属繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、ステンレス等の金属が挙げられる。支持体の材質としては、耐腐食性及び耐熱性に優れたものが好ましい。

【0026】

触媒層の形成は、例えば以下の方法によって行われる。まず、成分1、成分2、及びバインダーを水に加え、スラリーを作成する。このスラリーを支持体に塗布し、乾燥する。塗布方法に特に制限はなく、ウォッシュコートやディッピングを含む公知の方法を用いることができる。触媒層の平均厚さは、10 μm以上、好ましくは20 μm以上であり、500 μm以下、好ましくは300 μm以下である。触媒層の厚さが上記範囲未満の場合、有機化合物の除去率が充分でない場合があり、上記範囲を超えると、排ガスが触媒層内部に充分拡散しないため、触媒層中に排ガス浄化に寄与しない部分が生じやすい。所定の触媒層を得るため、塗布及び乾燥を繰り返してもよい。

【0027】

本明細書で触媒層の厚さは、以下の式で表される：

【0028】

【数2】

$$\frac{W[g/L]}{TD[g/cm^3] \times S[cm^2/L]} \times 10^4 \quad / \quad \mu m$$

【0029】

(式中、Wは支持体1 Lあたりの触媒コート量 (g/L) であり、TDは触媒層の嵩密度 (g/cm³) であり、Sは支持体1 Lあたりの表面積 (cm²/L) である)

本発明の触媒層組成の例として、表1に記載のものが挙げられる。

【0030】

表1 触媒層の組成例

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
成分1のPt担持量 (wt %)	1.0	1.0	3.0	3.0	8.0	6.0	3.0
成分1:成分2 (重量比)	70:10	70:10	65:15	65:15	50:25	40:35	40:40
バインダー量* (wt %)	25	25	25	25	33	33	25
触媒層中のPt量** (g-Pt/m ²)	0.15	0.45	0.4	0.6	0.8	0.5	0.7
触媒層の重量*** (g/m ²)	20	50	20	30	20	20	60

* バインダー量は、成分1及び成分2の重量の和に対するバインダーの重量により表記した

** 触媒層中のPt量は、支持体1m²あたりのPtの重量で表記した*** 触媒層中の重量は、支持体1m²あたりの(成分1+成分2+バインダー)の重量で表記した

【実施例】

【0031】

以下、実施例に基づき本発明をより詳細に説明するが、本発明が以下の実施例に制限されるものではない。

【成分1】

貴金属を担持したアルミナ（成分1）を以下の通り調製した。

【0032】

γ-アルミナ粉（日揮ユニバーサル社製、平均粒径5 μm、比表面積150 m²/g）にジニトロジアミノ白金硝酸酸性水溶液を加え、蒸発乾固し、500℃で2時間焼成してPt担持アルミナ粒子を得た。Pt担持量は以下の通りである。Pt担持量は、γ-アル

ミナの重量に対する担持された P t の重量で表記する。

【 0 0 3 3 】

成分 1 a 4 . 5 w t %

成分 1 b 4 . 6 w t %

成分 1 c 4 . 7 w t %

成分 1 d 5 . 0 w t %

成分 1 e 5 . 6 w t %

成分 1 f 9 . 0 w t %

[成分 2]

成分 2 として、以下のゼオライトを使用した。

【 0 0 3 4 】

表2 成分2として使用される各種ゼオライトの物性

	比表面積 (m^2/g)	酸量 ($\text{mmol NH}_3/\text{g}$)	平均粒径 (μm)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)	Na含有量* (wt.%)
成分2a HY型ゼオライト (UOP社製、LZY84)	750	0.8	2	5.9	0.02
成分2b シリカライト (UOP社製、MFI40)	400	0.6	2	40	0.02
成分2c モルデナイト (UOP社製、LSM-8)	480	0.4	2	18	0.02
成分2d シリカライト (UOP社製、MFI800)	400	0.09	2	800	0.02

* Na含有量は、Naが全て Na_2O として存在すると仮定した場合の Na_2O 換算量のゼオライトの重量に対する割合で表記する

【0035】

〔触媒〕

＜触媒A＞

200gの成分1aと、バインダーとしての50gのペーマイトとを混合し、この混合物を25gの60%硝酸及び725gのイオン交換水の混合液に加え、スラリーを作成した。このスラリーを、支持体であるコージェライトハニカム（日本碍子社製、200セル

／平方インチ)にウォッシュコート法により塗布し、過剰のスラリーを圧縮空気で吹き払い、乾燥器中で150℃において3時間乾燥した。その後、空気中で500℃において2時間焼成し、次いで水素雰囲気中で500℃において1時間加熱し、触媒Aを得た。

＜触媒B＞

196gの成分1a、4gの成分2a、及び50gのペーマイトを混合し、この混合物を25gの60%硝酸と725gのイオン交換水の混合液に加え、充分攪拌してスラリーを作成した。このスラリーを、触媒Aについて使用したのと同じコーゼライトハニカムにウォッシュコート法により塗布し、過剰のスラリーを圧縮空気で吹き払い、乾燥器中で150℃において3時間乾燥した。その後、空気中で500℃において2時間焼成し、次いで水素雰囲気中で500℃において1時間加熱し、触媒Bを得た。

＜触媒C～触媒F＞

触媒Bと同様の手順で、触媒C～触媒Fを製造した。製造に使用した成分1及び成分2の種類及び量は表3の通りである。触媒A～触媒Iの何れについても、成分1及び2の重量の和に対するバインダーの重量は、25wt%であった。使用したコーゼライトの表面積(S)は22400cm²/Lであった。触媒層の嵩密度(TD)は0.8g/cm³と仮定した。

【0036】

表3 触媒組成及び触媒活性
ゼオライトの添加効果

	触媒A	触媒B	触媒C	触媒D	触媒E	触媒F
成分1	成分1a 200g	成分1b 196g	成分1c 196g	成分1d 180g	成分1e 160g	成分1f 100g
成分2		成分2a 4g	成分2a 10g	成分2a 20g	成分2a 40g	成分2a 100g
成分1:成分2 (重量比)	100:0	98:2	95:5	90:10	80:20	50:50
触媒層中のPt量** (g-Pt/m ²)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
初期活性 (MEK除去率 %)	98	97	97	97	97	97
400分後の活性 (MEK除去率 %)	10	40	64	76	85	90

* 何れの触媒についても、支持体1m²あたり27gの触媒層を形成した

【0037】

[排ガス処理試験]

触媒A～Fを各々反応器に充填し、排ガス処理試験を行った。試験は、触媒層を300℃に保ち、空間速度(SV):50000hr⁻¹で排ガスを反応器に流通させ、反応器から出るガスの組成を分析することによって行った。排ガスの組成は、以下の通りである。

【0038】

メチルエチルケトン (MEK)	5 0 0 p p m
ジメチルシロキサン	Siとして2. 5 p p m
水	2 v o l %
空気	残部

本明細書では、排ガス流量／支持体体積を空間速度とした。

【0039】

触媒活性の経時変化を図1に示す。図2及び表3では、様々な触媒に排ガスを流通させてから400分後のMEK除去率を比較した。未処理の排ガス中のMEK濃度は反応器入口でガスをサンプリングして測定し、処理後の排ガス中のMEK濃度は反応器出口でサンプリングして測定した。

【0040】

触媒層がゼオライトを含まない場合（触媒A）、初期のMEK除去率は98%と高いものの、400分後には10%に低下し、耐シリコン性に乏しいことがわかる。それに対しゼオライトを2wt%混合すると（触媒B）、初期性能を損なうことなく、400分後のMEK除去率は40%まで大幅に改善される。これらの結果は、貴金属担持アルミナに少量のゼオライトを添加することにより耐シリコン性が大きく改善されることを示す。さらにゼオライトの量を増加させると（触媒C～F）、400分後の除去率は90%まで改善される。

（ゼオライトの酸量が耐シリコン性に与える効果）

＜触媒G～触媒I＞

触媒Bと同様の手順で触媒G～触媒Iを製造し、上記の排ガス処理試験を行った。製造に使用した成分1及び成分2の種類及び量は表4の通りである。触媒G～触媒I間の差異は、使用したゼオライトが異なるという点にある。触媒Gでは酸量が0.8mmol NH₃/gのHY型ゼオライト、触媒Hでは酸量が0.4mmol NH₃/gのモルデナイト、触媒Iでは酸量が0.1mmol NH₃/gのシリカライトを使用した。

【0041】

【表4】

表4 触媒組成及び触媒活性
ゼオライトの酸量の効果

	触媒G	触媒H	触媒I
成分1	成分1a 160g	成分1a 160g	成分1a 160g
成分2	成分2a 40g	成分2c 40g	成分2d 40g
成分2の酸量 (mmol NH ₃ /g)	0.8	0.4	0.1
成分1:成分2 (重量比)	80:20	80:20	80:20
触媒層中のPt量** (g-Pt/m ²)	0.8	0.8	0.8
初期活性 (MEK除去率 %)	97	97	97
400分後の活性 (MEK除去率 %)	85	60	10

* 何れの触媒についても、支持体1m²あたり27gの触媒層を形成した

** 触媒層中のPt量は、支持体1m²あたりのPtの重量で表記した

【0042】

触媒Gでは400分後のMEK除去率が85%であったのに対し、触媒Hでは60%、触媒Iでは10%まで低下した。従って、酸量の高いゼオライトを使用することが有利であることがわかる。

【0043】

触媒B～触媒Iは、成分1及び成分2を混合したスラリーを支持体に塗布することにより作成した。それに対し、触媒J及びKは、両成分を別々の工程で塗布することにより作成した。従って、触媒B～触媒Iの触媒層では、触媒J～触媒Kと比較して、両成分がより均一に混合され共存していると考えられる。

【0044】

そこで、触媒J及びKの排ガス処理試験を行い、成分1及び成分2の存在形態が触媒性能に与える影響を調べた。

<触媒J>

成分1fとペーマイトとを重量比80：20で混合し、この混合物を60%硝酸及びイオン交換水の混合液（60%硝酸：イオン交換水＝1：29（重量比））の混合液に加えてスラリーを作成した。このスラリーを、触媒Eと同じコージェライトハニカムにウォッシュコート法により塗布し、過剰のスラリーを圧縮空気で吹き払い、乾燥器中で150℃において3時間乾燥し、成分1fの層を形成した。

【0045】

次に、成分2aとシリカゾルとを重量比80：20で混合し、この混合物を60%硝酸及びイオン交換水の混合液（重量比1：29）の混合液に加えてスラリーを作成した。このスラリーを前記の成分1f層の上に塗布し、過剰のスラリーを圧縮空気で吹き払い、乾燥器中で150℃において3時間乾燥し、成分2aの層を形成した。

【0046】

その後、空気中で500℃において2時間焼成し、次いで水素雰囲気中で500℃において1時間加熱し、触媒Jを得た。

従って、触媒Jでは、成分1fを含む下層（厚さ18μm）の上に成分2aを含む上層（厚さ18μm）が形成された。

<触媒K>

成分1fの層の形成工程と成分2aの層の形成工程の順序を逆転した点を除き、触媒Iと同様の方法で触媒Jを作成した。触媒Jでは、成分2aを含む下層（厚さ18μm）の上に成分1fを含む上層（厚さ18μm）が形成された。

【0047】

触媒J及びKについて、前述の排ガス試験結果を行った。結果を表5及び図3に示す。表5には、成分2a及び成分1fを混合して塗布することにより製造した触媒Fの結果も比較のため記載した。

【0048】

表5 触媒製造方法が触媒性能に与える影響

	触媒J	触媒K	触媒F
上層	成分2a	成分1f	成分1f及び2aの混合物
下層	成分1f	成分2a	
成分1:成分2 (重量比)	50 : 50	50 : 50	50 : 50
触媒層中のPt量* (g-Pt/m ²)	0.8	0.8	0.8
初期活性 (MEK除去率 %)	92	97	97
400分後の活性 (MEK除去率 %)	86	71	90

* 触媒層中のPt量は、支持体1m²あたりのPtの重量で表記した

【0049】

成分1の層を下層とし成分2の層を上層とした触媒Jは、成分1及び2を共存させ触媒層を形成した触媒Fと比較して、初期活性が大きく劣る。触媒Iの上下層を逆転させた触媒Kでは、触媒性能の経時的な低下が大きい。

【0050】

これらの結果は、触媒層中において成分1及び2の両粒子が隣接して存在することにより、触媒性能に相乗作用を及ぼすことを示す。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明では、貴金属担持アルミナにゼオライトを混合することにより、触媒の耐シリコン性が改善される。従って、本発明の触媒は長期間性能が維持され、高いSVでも使用できる。

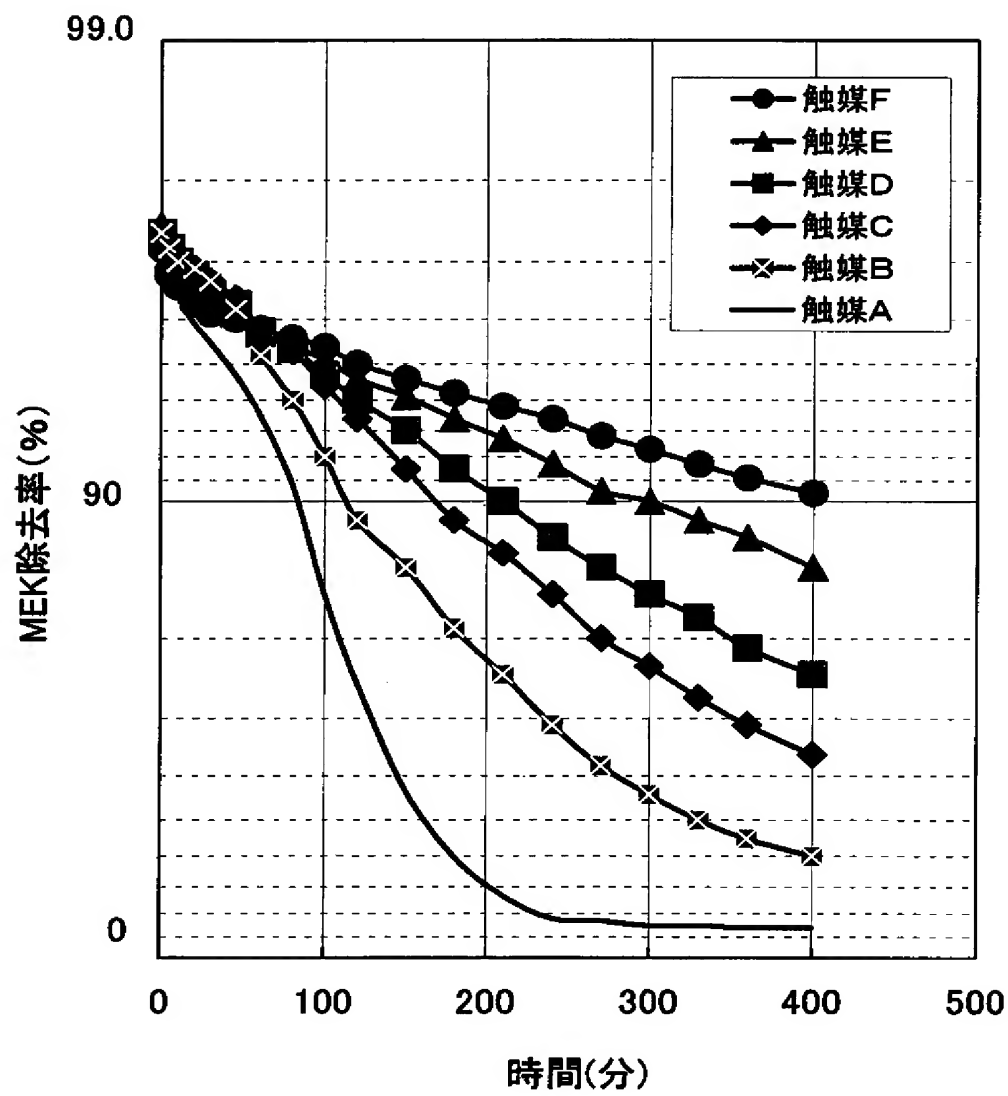
【図面の簡単な説明】

【0052】

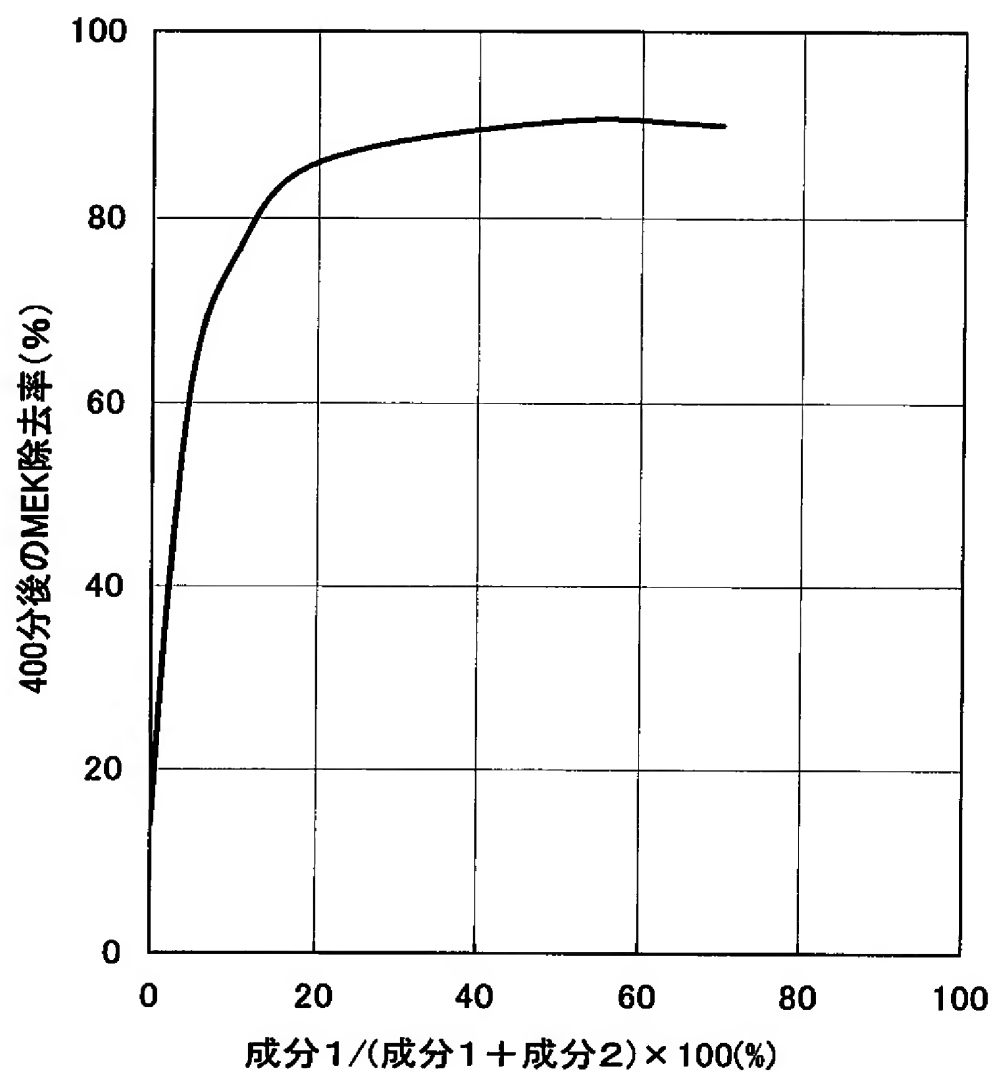
【図1】図1は、各種の触媒のMEK除去率の経時変化を示す。

【図2】図2は、触媒層中の成分2の量が耐シリコン性に与える影響を示す。耐シリコン性は、排ガスを400分流通させた後のMEK除去率により評価した。

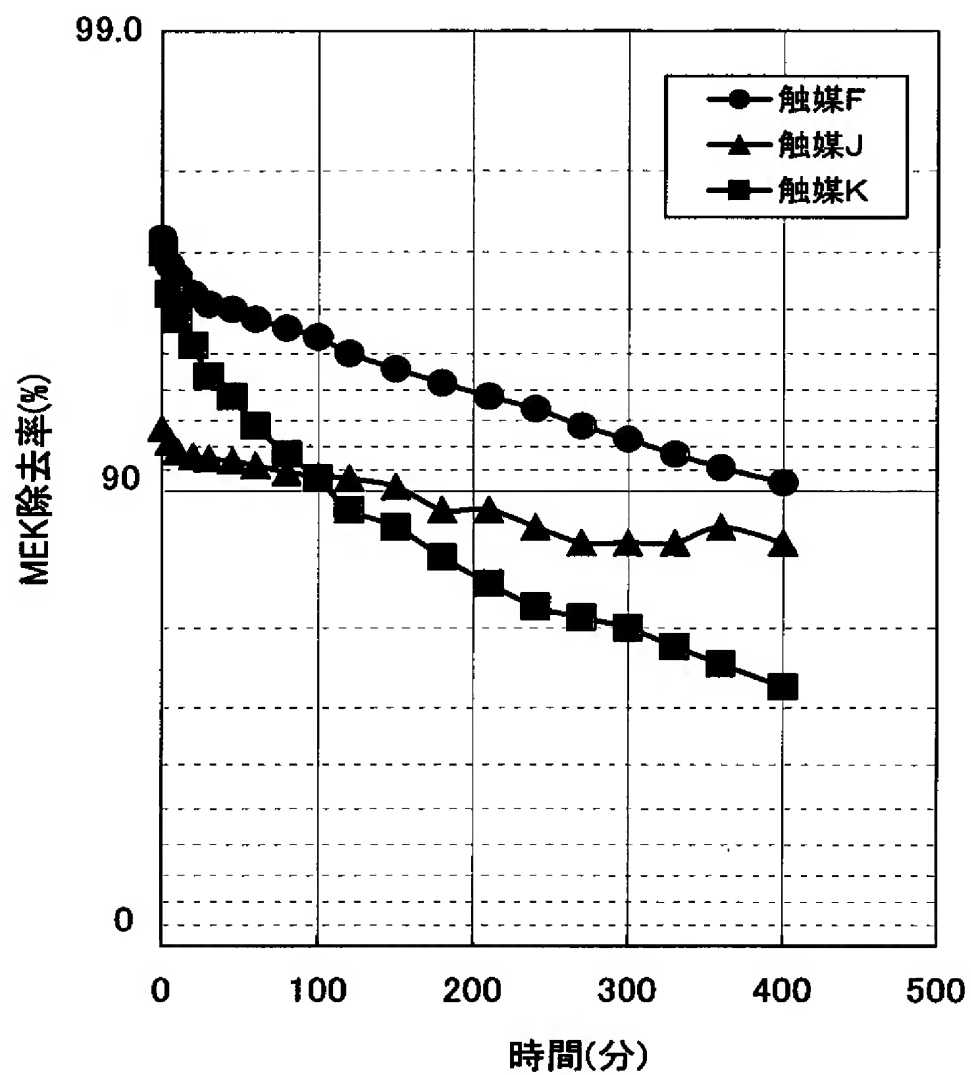
【図3】図3は、触媒層の形態が耐シリコン性に与える影響を示す。耐シリコン性は、排ガスを400分流通させた後のMEK除去率により評価した。



【図 2】



【 図 3 】



【書類名】 要約書

【課題】

本発明は、有機化合物及びケイ素化合物を含有する排ガスを浄化する際に、性能の経時的な低下が抑制された触媒組成物、該触媒組成物を含む触媒、及び、該触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】

貴金属担持アルミナにゼオライトを添加した触媒組成物を用いることにより、触媒の耐シリコン性が大きく改善される。添加されるゼオライトの酸量は、 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{NH}_3 / \text{g} \sim 1.5 \text{ mmol} \cdot \text{NH}_3 / \text{g}$ の範囲にあることが好ましい。

【選択図】 図 1

出願人履歴

0 0 0 2 2 6 2 1 9

19950420

住所変更

東京都品川区大崎一丁目6番3号

日揮ユニバーサル株式会社